

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C25C 1/12

C22F 1/08 H01B 1/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01114026.7

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1181224C

[22] 申请日 2001.6.1 [21] 申请号 01114026.7

[71] 专利权人 中国科学院金属研究所

地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路 72 号

[72] 发明人 卢 磊 卢 柯

审查员 任颖丽

[74] 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司

代理人 许宗富 周秀梅

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称 一种高强度高导电性纳米晶体铜材料的制备方法

[57] 摘要

一种高强度高导电性纳米晶体铜材料的制备方法，密度为 $8.91 \pm 0.03 \text{g/cm}^3$ ，纯度达 $99.995 \pm 0.003 \text{wt}\%$ ，晶粒尺寸 $5 \sim 80 \text{nm}$ ，电导率 σ 达 $80 \sim 99\%$ IACS，断裂强度达 $200 \sim 600 \text{MPa}$ ，晶粒之间的取向差为 $1 \sim 35^\circ$ ，变形量为 $0 \sim 5100\%$ ；其制备方法：
1) 利用电解沉积技术制备三维块状纳米晶体铜材料；2) 制备高强度高导电性纳米晶体铜材料：将上述电解沉积纳米金属铜材料在室温下冷轧，变形速率为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{s}$ 。它具有高强度又有高导电性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

BEST AVAILABLE COPY

1. 一种高强度高导电性纳米晶体铜材料的制备方法, 其特征在于:

1) 利用电解沉积技术制备三维块状纳米晶体铜材料: 电解液用电子纯级硫酸铜 CuSO_4 溶液, 加配离子交换水或蒸馏水, 酸度为 $0.7 \sim 1.2 \text{ mol/l}$; 阴、阳极: 阳极为纯度高于 99.99% 的纯铜板, 阴极为严格打磨抛光处理的钛板; 添加剂成分: 5~25% 浓度的明胶水溶液 $0.02 \sim 0.15 \text{ ml/l}$, 5~25% 浓度的高纯 NaCl 水溶液 $0.2 \sim 1.0 \text{ ml/l}$; 电解工艺参数: 电流密度为 $55 \sim 60 \text{ mA/cm}^2$, 槽电压为 $0.2 \sim 1.0 \text{ V}$, 阴极阳极极距为 $30 \sim 300 \text{ mm}$, 电解温度为 $15 \sim 30^\circ\text{C}$;

2) 制备高强度高导电性纳米晶体铜材料: 将上述电解沉积纳米金属铜材料在室温下冷轧, 变形速率为 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^2 \text{ s}$, 制得纯度为 $99.995 \pm 0.003 \text{ wt}\%$ 、密度为 $8.91 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ 、电导率 σ 为 $80 \sim 99\% \text{ IACS}$ 、断裂强度为 $200 \sim 600 \text{ MPa}$ 、晶粒之间取向差为 $1 \sim 35^\circ$ 、变形量为 $0 \sim 5100\%$ 的铜材料。

一种高强度高导电性纳米晶体铜材料的制备方法

技术领域

本发明涉及纳米晶体金属材料，具体地说是一种高强度高导电性纳米晶体铜材料的制备方法。

背景技术

铜及其合金是人类应用最早和最广的一种有色金属。我国是应用铜合金最早的国家之一，远在 3700 多年前的殷周时代就开始使用青铜制造钟鼎和武器，直到现在，铜及其合金仍是应用最广的金属材料。铜及其合金的主要特点是导电，导热性好（纯铜的导电，导热性在所有的金属材料中仅次于银（Ag）而居第二位），在大气、海水和许多介质中抗腐蚀性好，并有很好的塑性和耐磨性，适用于各种塑性加工和铸造方法生产的各种产品，是电力，电工，热工，化工，仪表，造船和机械制造等工业部门不可缺少的金属材料。

对于纯铜，它具有很高的变形能力，强度较低。因此，为了改善铜材料的性能，往往需要添加一些危害较小的合金元素（如 Al, Fe, Ni, Sn, Cd, Zn, Ag, Sb 等）以提高其强度和硬度。但是，这些合金元素的加入往往会使铜的导电性大幅度下降；另外，少量 Fe 和 Ni 对 Cu 的磁性有影响，对制造罗盘和航空仪器不利；Cd, Zn, Sn, Pb 等在高温高真空中易挥发，制造电子管零件时受到限制。

在当今的现代科学领域中，机械设备，工具器械和仪器仪表装置都在向高速度、高效率、高灵敏度、低能耗、微型化方向发展，因而无论是从精度、可靠性还是高综合性能方面都对铜材料提出了更高的综合要求。例如，在迅速发展的计算机行业，汽车工业领域、无线通讯业（如手提电话的插塞连接器及锂电池阳极等）、印刷业（如多层印制电路板和高密度印制电路板的制做等）等等高技术产品中，对新型高性能铜材料的需求也越来越高，往往在要求铜材料在具有高导电性的同时还具有高强度，高热稳定性和高的耐磨性。

纳米晶体材料是指由极细晶粒组成。特征维度尺寸在1~100纳米范围内的一类单相或多相固体材料。由于其极细小的晶粒和大量的界面密度及大量处于晶界和晶粒内的缺陷原子,纳米材料在物理化学性能上表现出与普通微米级多晶体材料巨大的差异,具有奇特的力学,电学,磁学,光学,热学及化学等诸多方面的性能。其晶粒大小是影响传统金属多晶体材料(晶粒尺寸在微米量级)力学性能的重要因素,随晶粒减小,材料的强度和硬度大幅度增大。早期测试一些纳米材料的硬度结果表明,随晶粒减小,单质纳米金属材料的硬度确实升高了(如Fe, Cu等)。与此同时,人们也发现由于纳米材料中的晶界体积百分比很高,晶界对电子的传导有一定的阻碍作用,因此,纳米材料的电导率较普通粗晶体材料小,并且晶粒尺寸越小,电导率下降越大。近期研究结果表明,无论是纳米材料的硬度/强度,还是其电导率都与材料本身的结构特征(如界面结构、微观应变)、应力状态及材料致密度等有着密切的关系。不同的制备与处理方法获得的同成分材料中,即使晶粒尺寸相同,也可表现出截然不同的力学性能和电学性能。据此,可以预测如果将某种材料的晶粒尺寸减小到纳米量级,并且能够控制其微观结构,则有可能获得既有高强度又有高导电性的新型高技术性能的“理想”材料。

俄罗斯科学家R.Z. Valiev利用严重塑性变形法获得了亚微米级的纯铜材料。严重塑性变形法是通过严重塑性变形使材料产生剧烈塑性变形,导致位错增殖,运动,重排等一系列过程,从而使得材料中晶粒不断细化至亚微米量级甚至纳米量级,而且样品中不含有孔洞类缺陷,晶界洁净,缺点是样品中有较大的残余应力,室温下的电阻较大。

目前国内生产手机用锂电池所使用的优质铜膜(通常要求有较高的强度同时有较小的电阻)一般大都是进口铜箔,分别为沉积态和轧制态。这种铜箔的厚度大约为15~20 μm 。其中轧制态铜箔的室温拉伸强度为175MPa,延伸率约为1%,室温电阻率为 $\rho=2.05\times 10^{-8}\Omega\text{m}$ (相当于电导率 $g=82\%\text{IACS}$,其中IACS为International annealed copper standard缩写)。沉积态铜箔的室温拉伸强度为120MPa,延伸率约为5%,室温电阻率为 $\rho=1.96\times 10^{-8}\Omega\text{m}$ (相当于电导率 $g=86\%\text{IACS}$)。

发明内容

本发明的目的是提供一种既有高强度又有高导电性的纳米晶体铜材料的制备方法。

为了实现上述目的, 本发明的技术方案是:

一种高强度高导电性纳米晶体铜材料, 具有如下性质: 密度为 $8.91 \pm 0.03 \text{g/cm}^3$, 纯度可达 $99.995 \pm 0.003 \text{wt}\%$, 晶粒尺寸 $5 \sim 80 \text{nm}$, 电导率 g 达 $80 \sim 99\% \text{IACS}$, 断裂强度达 $200 \sim 600 \text{MPa}$, 晶粒之间的取向差为 $1 \sim 35^\circ$, 变形量为 $0 \sim 5100\%$;

所述高强度高导电性纳米晶体铜材料的制备方法, 分两步进行:

1) 利用电解沉积技术制备三维块状纳米晶体铜材料: 电解液用电子纯级硫酸铜 CuSO_4 溶液, 加配离子交换水或蒸馏水, 酸度为 $0.7 \sim 1.2 \text{mol/l}$; 阴、阳极: 阳极为纯度高于 99.99% 的纯铜板, 阴极为严格打磨抛光处理的钛板; 添加剂成分: $5 \sim 25\%$ 浓度的明胶水溶液 $0.02 \sim 0.15 \text{ml/l}$, $5 \sim 25\%$ 浓度的高纯 NaCl 水溶液 $0.2 \sim 1.0 \text{ml/l}$; 电解工艺参数: 电流密度为 $5.5 \sim 60 \text{mA/cm}^2$, 槽电压为 $0.2 \sim 1.0 \text{V}$, 阴极阳极极距为 $30 \sim 300 \text{mm}$, 电解温度为 $15 \sim 30^\circ\text{C}$;

2) 制备高强度高导电性纳米晶体铜材料: 将上述电解沉积纳米金属铜材料在室温下冷轧, 变形速率为 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^2 \text{/s}$, 制得纯度为 $99.995 \pm 0.003 \text{wt}\%$ 、密度为 $8.91 \pm 0.03 \text{g/cm}^3$ 、电导率 g 为 $80 \sim 99\% \text{IACS}$ 、断裂强度为 $200 \sim 600 \text{MPa}$ 、晶粒之间取向差为 $1 \sim 35^\circ$ 、变形量为 $0 \sim 5100\%$ 的铜材料。

本发明具有如下优点:

1. 具有高强度、高导电性。本发明方法, 利用电解沉积技术中合理的工艺过程和工艺参数制备出高纯度、高致密度、低微观应变的块状纳米晶体 Cu 材料 (晶粒尺寸为 30nm , $1 \text{nm} = 10^9 \text{m}$), 该纳米晶体 Cu 材料在室温 (仅为 $0.22 T_m$, T_m 为材料的熔点温度) 的断裂强度为 210MPa , 电阻率为 $\rho = 1.72 \times 10^{-8} \Omega \text{m}$ (相当于电导率 $g = 99\% \text{IACS}$); 轧制态纳米晶体 Cu 箔的室温断裂强度会大幅度提高 (可高达 600MPa), 而室温电阻的变化却不十分明显, 仍具有较好的导电性 (电导率 $g = 80 \sim 99\% \text{IACS}$), 此强度和电导率值与目前市场上所用相同成分的材料相比均有大幅度的提高。另外, 轧制变形时, 不同变形量的纳米 Cu 箔材料, 随变形量的增加 ($0 \sim 1000\%$), 材料的断裂强度不断从 200MPa 增加到 500MPa , 相应的电导率从 $g = 99\% \text{IACS}$ 下降为 $g = 80\% \text{IACS}$ 。继续增加变形量, 材料的强度和电阻均无明显变化。

2. 具有较高超塑延伸性。本发明利用电解沉积技术, 在合理的工艺条件下获得高致密

块状纳米晶体Cu材料在室温（仅为 $0.22 T_m$ ， T_m 为材料的熔点温度）的断裂强度为210MPa，经室温下轧制获得延伸率高达5000%的纳米晶Cu箔材料，其厚度可达轧辊的极限厚度（小至微米量级）。

3. 应用性强。由于本发明在轧制变形时，不同变形量的纳米Cu箔材料，随变形量的增加（0 ~ 1000 %），材料的断裂强度不断从200 MPa增加到500 MPa，相应的电导率从 $\sigma = 99\% \text{IACS}$ 下降为 $\sigma = 80\% \text{IACS}$ ，继续增加变形量，材料的强度和电阻均无明显变化。所以，采用本发明方法获得的高强度高导电性纳米晶体铜材料在实际使用时，可根据需求确定变形量以同时满足高强度和高导电性的需要。这种具有高强度，高导电性的纳米晶体Cu材料对迅速发展的计算机行业及无线通讯业及印刷业的发展具有重要的价值。

4. 制备方法简单。采用本发明方法，在室温下轧制，无加工硬化效应，无需退火过程。

附图说明

图1为电解沉积纳米晶体Cu室温拉伸的真应力-真应变曲线。

图2为电解沉积纳米晶体Cu不同拉伸速率时的真应力-真应变曲线（室温）。

图3为室温条件下，不同变形量的轧制态纳米晶体Cu样品的宏观照片。

图4为电解沉积纳米晶体Cu和轧制态纳米晶体Cu箔（变形量为1400%）室温拉伸应力-应变曲线。

图5为电解沉积纳米晶体Cu和不同变形量的轧制态纳米晶体Cu的电阻率随温度的变化曲线。

具体实施方式

下面结合附图和实施例详述本发明。

实施例1

1. 利用电解沉积技术制备三维块状纳米晶体Cu材料。

电解沉积设备：双脉冲电解沉积设备

电解沉积所用电解液要求：电子纯级 CuSO_4 溶液，严格控制电解液中重金属杂质含量，配电解液所用水应为离子交换水或蒸馏水，电解液酸度为：1.0mol/L。

阴, 阳极要求: 阳极为纯度高于99.99%的纯铜板, 阴极为严格打磨抛光处理的纯钛板。

添加剂成分: 明胶: 0.1 ml/l (15% 浓度的明胶水溶液)

高纯NaCl: 0.6 ml/l (15% 浓度的NaCl水溶液)

电解工艺参数: 电流密度: 30 mA/cm²

槽电压: 0.6 V

阴极, 阳极极距: 150 mm

电解温度: 20℃

制备出高纯度、高致密度、低微观应变的块状纳米晶体Cu材料(晶粒尺寸为30 nm, $1 \text{ nm} = 10^9 \text{ m}$), 该纳米晶体Cu材料在室温(仅为0.22 T_m , T_m 为材料的熔点温度)的断裂强度为210 MPa, 电阻率为 $\rho = 1.72 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ (相当于电导率 $g = 99\% \text{ IACS}$)。

化学分析结果表明, 沉积态纳米Cu样品的纯度为99.995 wt%。微量杂质化学成分含量如下表所示:

元素	微含量 (%)	元素	微含量 (%)
Bi	<0.0001	Sn	<0.0001
Sb	0.0001	Ag	0.0001
As	0.0001	Co	0.0001
Pb	0.0001	Zn	0.0002
Fe	0.0004	Ni	0.0002

利用LECO TC-436 氧/氮分析仪测定, 样品中氧含量为24±1 ppm。用Archimedes原理测量样品密度为 $8.91 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$, 相当于多晶体纯Cu理论密度(8.96 g/cm^3)的99.4%。正电子湮灭谱实验结果表明, 样品中既不包含空位团尺寸的缺陷也无大孔隙, 这进一步证明了纳米晶Cu样品的高密致度性。X-射线衍射结果表明电解沉积纳米晶体Cu的平均晶粒尺寸约为30 nm, 样品中的微观应变很小, 仅有0.03%。高分辨电子显微镜观察纳米晶体Cu的晶粒尺寸在5纳米到80纳米之间分布, 平均晶粒尺寸为20 nm。同时还发现大多数纳米晶颗粒之间的晶粒

取向差都属于小角度晶界, 一般都在 $1\sim 10^\circ$ 之间, 样品中的位错密度也很小。

电解沉积纳米晶体铜的室温拉伸: 图1所示为电解沉积纳米晶体Cu样品室温下的真应力-应变曲线。从图中可以看出, 当拉伸速率为 $1\times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 时, 电解沉积纳米晶体Cu的屈服强度 $\sigma_{0.2} = 119\pm 5 \text{ MPa}$, 断裂强度 $\sigma_b = 202\pm 8 \text{ MPa}$, 更重要的是电解沉积纳米晶体Cu样品具有很好的塑性, 延伸率可达30%。

电解沉积纳米晶体Cu在不同拉伸速率下的室温拉伸: 图2所示为电解沉积纳米晶体Cu样品在室温下以不同拉伸速率 ($6\times 10^5 \sim 1.8\times 10^3 \text{ s}^{-1}$) 拉伸实验的真应力-应变曲线。可以看出, 电解沉积纳米晶体Cu的强度和塑性随拉伸速率的不同有明显的变化趋势: 当拉伸速率从 $6\times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 增加到 $1.8\times 10^3 \text{ s}^{-1}$, 样品的屈服强度从72 MPa增加到122 MPa, 而其断裂强度从156 MPa增加到了292 MPa, 与此同时, 材料的真应变也从15%增加到了33% (这种无论是拉伸强度还是真应变都随拉伸速率的增加而增加的现象是与普通粗晶体Cu材料随拉伸速率的变化趋势是截然不同的)。在更高的动态冲击拉伸实验中 (拉伸速率为 $1.8\times 10^3 \text{ s}^{-1}$), 电解沉积纳米晶体Cu的断裂强度可高达600 MPa, 延伸率高达55%。

2 通过室温轧制获得高强度、高导电性的纳米体Cu材料 (Cu线或Cu箔):

将所述电解沉积纳米金属Cu材料采用双辊轧辊设备, 在室温条件下冷轧。其中变形量 ε 通过下式计算: $\varepsilon = (\delta_0 - \delta) / \delta_0$ 其中 δ_0 和 δ 分别代表样品原始厚度和轧制完成时的厚度, 变形速率为 $1\times 10^2 \text{ s}^{-1}$ 。

将 $16\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 、晶粒尺寸为30 nm的一段电解沉积纳米晶体Cu样品在室温条件下冷轧。发现样品沿轧制方向长度不断增加, 厚度方向尺寸不断减小, 而样品宽度方向几乎不变 ($<5\%$)。经不断轧制, 样品越来越长, 最后纳米晶体Cu样品变成一条表面光滑四周无任何裂纹的薄膜条带, 此时总变形量约为5100%, 如图3所示, 轧制结束时Cu膜样品厚度约为20 μm (此为本轧机的极限厚度), 进一步轧制仍可进行。制得纯度为99.995 wt%、密度为 8.91 g/cm^3 、电导率 g 为 $80\% \text{ IACS}$ 、断裂强度为500 MPa、晶粒之间取向差为 $10\sim 35^\circ$ 、变形量为700%的铜材料。

X-射线衍射结果表明轧制态纳米晶体Cu的平均晶粒尺寸仍为30 nm, 样品中的微观应

变增加到0.16%。高分辨电子显微镜观察冷轧后纳米晶体Cu样品的微观结构证明,在轧制过程中纳米晶体Cu样品中的晶粒大小的确未发生变化。但是在轧制态纳米晶体Cu样品中,位错密度(主要集中于晶界处)明显增加,晶粒与晶粒之间的取向差也明显增加了,统计结果表明,充分轧制后纳米晶体Cu样品中晶粒之间的取向差大约为 $10\sim 35^\circ$,明显高于电解沉积态块状纳米晶体Cu样品中的晶粒取向差。

利用电解沉积技术,在合理的工艺条件下获得高致密块状纳米晶体Cu材料。该材料在室温下轧制时无加工硬化效应,无需退火过程既可在室温下获得延伸率高达5000%的纳米晶体Cu箔材料,其厚度可达轧辊的极限厚度(小至微米量级),在轧制过程中纳米晶体Cu膜中的晶粒尺寸保持不变,材料中也没有明显的加工硬化效应。轧制态纳米晶体Cu箔的室温断裂强度会大幅度提高(可高达600 MPa),而室温电阻的变化却不十分明显,仍具有较好的导电性(电导率 $\sigma = 80\% \text{ IACS}$),此强度和电导率值与目前市场上所用相同成分的材料相比均有大幅度的提高。

实施例2

与实施例1不同之处在于:

1) 利用电解沉积技术制备三维块状纳米晶体铜材料: 电解液用电子纯级硫酸铜 CuSO_4 溶液,加配离子交换水或蒸馏水,酸度为 0.7mol/l ; 阴、阳极: 阳极为纯度高于99.99%的纯铜板,阴极为严格打磨抛光处理的钛板; 添加剂成分: 5% 浓度的明胶水溶液 0.02 ml/l , 5% 浓度的高纯 NaCl 水溶液 0.2ml/l ; 电解工艺参数: 电流密度为 5.5 mA/cm^2 , 槽电压为 0.2V , 阴极、阳极极距为 30mm , 电解温度为 15°C ;

2) 制备高强度高导电性纳米晶体铜材料: 将上述电解沉积纳米金属铜材料在室温下冷轧,变形速率为 $1 \times 10^3/\text{s}$, 制得纯度为 $99.992\text{wt}\%$ 、密度为 8.88g/cm^3 、电导率 σ 为 $80\% \text{ IACS}$ 、断裂强度为 400MPa 、晶粒之间取向差为 $8\sim 30^\circ$ 、变形量为 1400% 的铜材料。

轧制态纳米晶体Cu和电解沉积态纳米晶体Cu的拉伸性能比较 电解沉积纳米晶体Cu样品和变形量为 1400% 的轧制态纳米晶体Cu样品在室温下以相同的拉伸速率拉伸,其结果也不尽相同,如图4所示,轧制态的纳米晶体Cu箔的拉伸强度较沉积态大幅度提高,其屈服应

力较沉积态增加了近3倍,从94MPa增加到380MPa,断裂应力也增加了1倍,高达400MPa。但从图中也可清楚的看出轧制态纳米晶体Cu箔的延伸率仅为1.7%,同沉积态纳米晶Cu相比,小了约一个量级。

轧制态纳米晶体Cu和电解沉积态纳米晶体Cu的低温电阻性能比较 图5所示为不同变形量的纳米晶体Cu材料的电阻率随温度的变化曲线。很明显,在一个给定的温度下,变形量越大,纳米晶体Cu的电阻率越大。如在273K时,电解沉积态纳米晶体Cu ($\varepsilon=0\%$) 的电阻率 $\rho=1.65\times10^{-8}\Omega\text{m}$, $\varepsilon=450\%$ 的轧制态纳米晶体Cu箔的电阻率 $\rho=1.78\times10^{-8}\Omega\text{m}$, $\varepsilon=800\%$ 的轧制态纳米晶体Cu箔的电阻率 $\rho=2.09\times10^{-8}\Omega\text{m}$,而当变形量超过1000%时,随变形量的增加,轧制态纳米晶体Cu箔的电阻率不再继续增加,而是基本保持为一恒定值,约为 $21\times10^{-8}\Omega\text{m}$ 。

实施例3

与实施例1不同之处在于:

1) 利用电解沉积技术制备三维块状纳米晶体铜材料: 电解液用电子纯级硫酸铜 CuSO_4 溶液,加配离子交换水或蒸馏水,酸度为1.2mol/l; 阴、阳极: 阳极为纯度高于99.99%的纯铜板,阴极为严格打磨抛光处理的钛板; 添加剂成分: 25% 浓度的明胶水溶液0.15ml/l, 25%浓度的高纯NaCl水溶液1.0ml/l; 电解工艺参数: 电流密度为60mA/cm², 槽电压为1.0V, 阴极、阳极极距为300mm, 电解温度为30℃;

2) 制备高强度高导电性纳米晶体铜材料: 将上述电解沉积纳米金属铜材料在室温下冷轧。变形速率为 $1\times10^{-2}\text{s}$, 制得纯度为99.998wt%、密度为8.94g/cm³、电导率g为90%IACS、断裂强度为350MPa、晶粒之间取向差为5~20°、变形量为700%的铜材料。

比较例1: 普通退火态粗晶体纯铜(晶粒尺寸约为100 μm) 在室温下拉伸, 其断裂极限强度 $\sigma_b\leq 200\text{MPa}$, 屈服强度 $\sigma_s\leq 35\text{MPa}$, 延伸率 $\delta\leq 60\%$ 。冷轧后的普通粗晶体纯铜的断裂强度和屈服强度分别可提高到290MPa和250MPa, 其延伸率约为8%。因此, 对于普通粗晶体纯铜(无论是退火态还是冷轧态) 其极限断裂强度往往小于300MPa。

比较例2: 在同样的条件下冷轧普通粗晶纯Cu样品发现, 当变形量大约为800%时, 已有明显的裂纹产生。将30nm的纳米晶Cu样品在500℃真空条件下退火48小时, 使其晶粒

充分长大（晶粒尺寸大于 $100\mu\text{m}$ ）。在相同的条件下冷轧退火态 Cu 样品，同样发现当变形量约为 700% 时，样品四周已有明显裂纹产生。通过以上实验对比可以排除纯度对样品室温塑性的影响。从而说明只有纳米晶体材料才有可能在室温条件下实现超塑延展性。

比较例 3: 美国科学家 J. Weertman 等人 (P.G. Sanders, J.A. Eastman and J.R. Weertman, in *Processing and Properties of Nanocrystalline Materials*, C. Suryanarayana, J. Singh and F.H. Froes, Eds. (TMS, 1996), p379) 利用惰性气体冷凝法以及高真空 ($10^5 \sim 10^6 \text{Pa}$) 原位加压技术 (压力通常为 1~5 GPa), 制备出平均晶粒尺寸在 22~110 nm 的固体纳米晶体铜材料, 样品的密度约为理论密度的 96%, 且样品中微观应变较大。室温静态拉伸实验结果表明, 该纳米晶体铜材料的强度较普通粗晶体铜材料有较大幅度的提高, 其断裂强度可高达 415 MPa~480 MPa。样品的断裂强度与样品的制备工艺及平均晶粒尺寸有关系, (如晶粒尺寸越细小, 其强度越高, 晶粒尺寸越粗大, 其强度较低), 并且塑性随晶粒尺寸的减小而减小。利用超细粉冷压合成法制备的纳米晶体铜所体现出的这种高强度低塑性的现象与样品在制备过程中所引入的大量缺陷有关 (如孔洞, 污染, 不完整晶界及较大的残余内应力等等)。

比较例 4: 俄罗斯科学家 R.Z. Valiev (R.K. Islamgaliev, P. Pekala, M. Pekala and R. E. Valiev, *Phys Stat Sol. (a)* 162, 559(1997)) 利用严重塑性变形法获得了亚微米级的纯铜材料, 其平均晶粒尺寸为 210 nm, 样品致密性较好, 但残余很大。在室温下拉伸, 其极限断裂强度可达 500 MPa, 延伸率约为 5%, 这种材料室温下的电阻较大, 电阻率为 $\rho = 224 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ (相当于电导率 $g = 70\%$ IACS)。

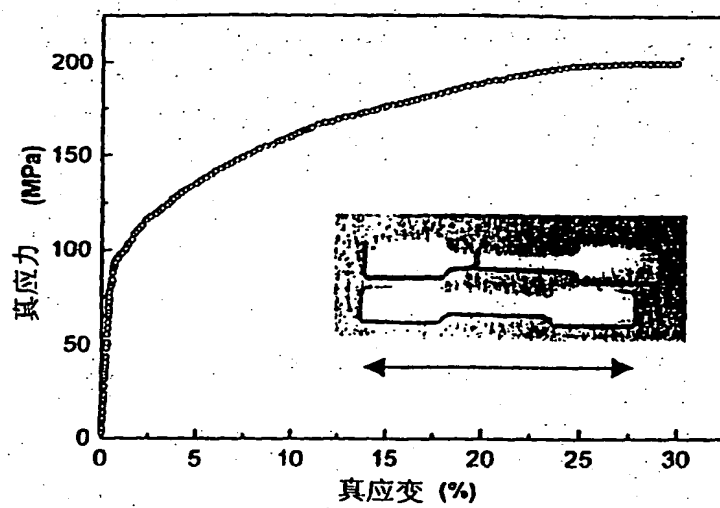


图 1

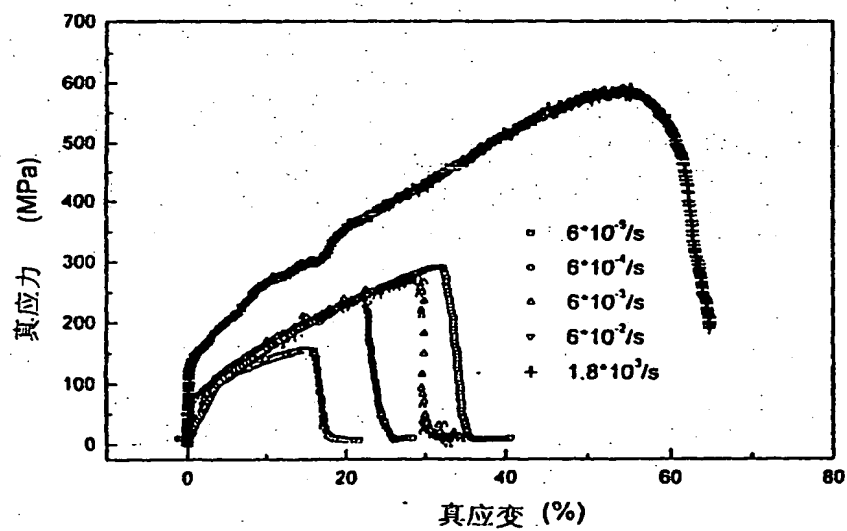


图 2

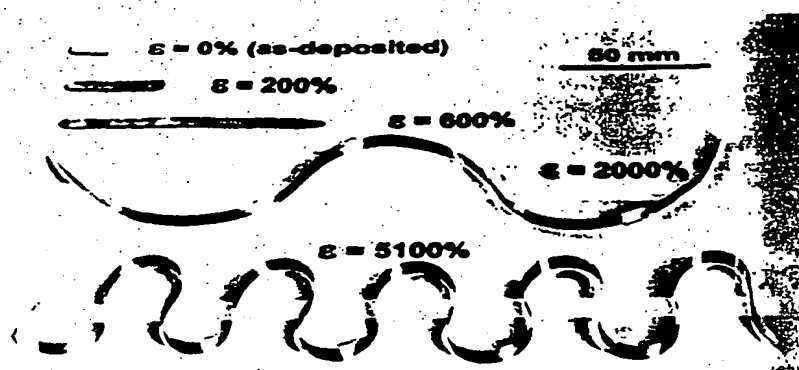


图 3

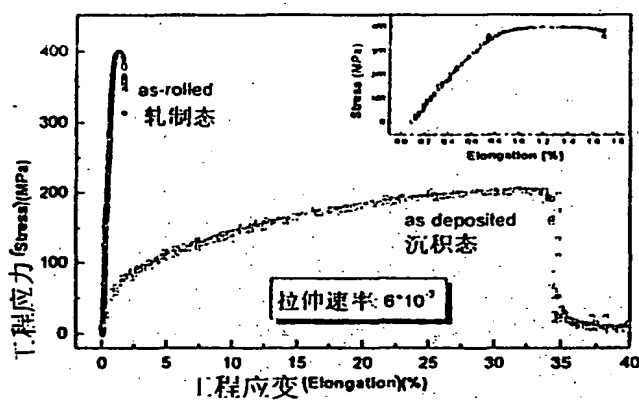


图 4

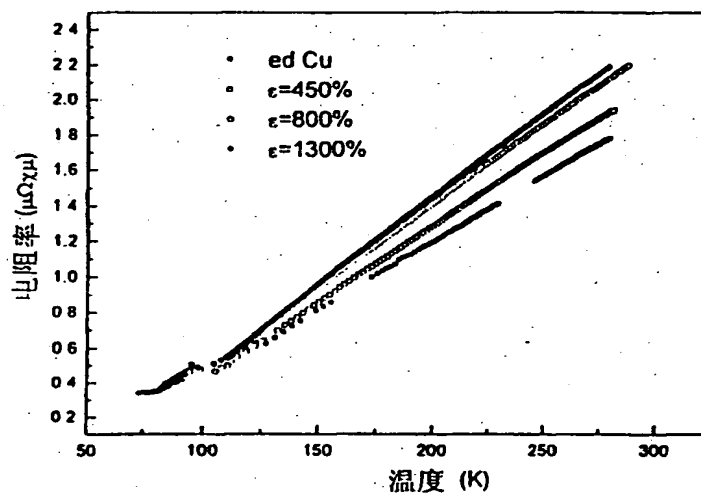


图 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.